

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-143917

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
G23C 14/14

(21)Application number : 08-296143

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 08.11.1996

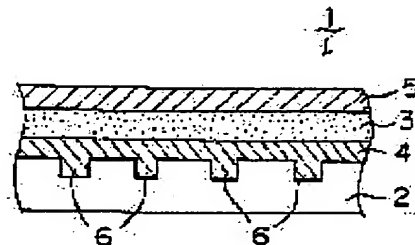
(72)Inventor : YOSHIDA OSAMU  
KITAORI NORIYUKI  
MIYAMURA TAKESHI  
SUZUKI KOICHIRO  
ONDA TOMOHIKO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an optical recording medium which has a reflection film having high reflectivity and excellent corrosion resistance and is low in cost by forming the reflection film of the optical recording medium provided with the reflection film on a substrate of a thin film having a compsn. formed by incorporating a specific ratio of In into Ag.

**SOLUTION:** A compact disk (CD-R) 1 which is one form of the optical recording media is formed by laminating a dyestuff film 4 as a recording layer, reflection film 3 consisting of In-Ag and a protective film 5 in this order on the substrate 2 transparent to the light to be used. The reflection film 3 is formed of the thin film having the compsn. contg. 0.1 to 20atm.% In and 80 to 99.9atm.% Ag, more preferably the thin film having the compsn. contg. 1 to 18atm.% In and 82 to 99atm.% Ag. The total content of the elements exclusive of the In and Ag is preferably  $\leq 0.5$ atm.%. The reflection film 3 is formed by a sputtering method, etc., on the dyestuff film 4 and the film thickness thereof is preferably 50 to 150nm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-143917

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 7/24

C 2 3 C 14/14

識別記号

5 3 8

F I

G 1 1 B 7/24

C 2 3 C 14/14

5 3 8 E

D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-296143

(22) 出願日

平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 吉田 修

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 北折 典之

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 宮村 猛史

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

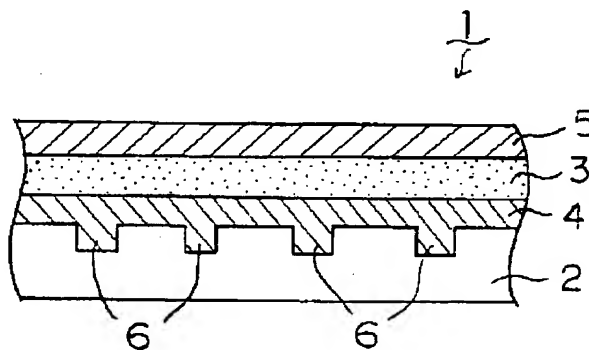
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有する低コストの光記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に反射膜が設けられた光記録媒体において、反射膜が、Inを0.1~20原子%、Agを80~99.9原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴とする光記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に反射膜が設けられた光記録媒体において、反射膜が、Inを0.1～20原子%、Agを80～99.9原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記反射膜が、Inを1～18原子%、Agを72～99原子%含有する組成の上記薄膜からなる、請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 上記反射膜が、InとAgとの合計含有量が、99.5原子%以上の組成の上記薄膜からなる、請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 上記基板と上記反射膜の中間に記録層としての色素膜が設けられている、請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 上記基板に複数のビットが形成されており、これらビットによって情報が光により読取り可能に記録されている、請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高反射率かつ耐蝕性に優れた反射膜を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】ディスクに直接記録することができる記録可能領域を備えた光記録媒体、例えば記録可能コンパクトディスクは記録可能であると共に、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブ等で再生可能である。

【0003】上記記録可能なコンパクトディスクの1種であるCD-Rの反射膜には、Au又はAuを主成分とする合金が使用されている。Au又はAuを主成分とする合金からなる反射膜は、記録された情報を読み出すためのレーザ波長780nmに対して、色素記録層の存在下であっても65%以上の高反射率を実現でき、かつ高耐腐蝕性を有する。しかしながら、Au又はAuを主成分とする合金からなる反射膜は高価であるので、上記CD-Rのコスト上昇の一因となっている。

【0004】一方、安価なAg、Cu、Al等の金属及びこれらを主成分とする合金を反射膜として用いた場合には、耐腐蝕性に劣るので、腐蝕に基づく反射率の低下、エラーの増加等のディスクの性能が経時変化する。従って、高反射率かつ耐腐蝕性に優れ、しかも安価な反射膜の出現がCD-Rに対して望まれていた。

【0005】特開平7-105575号公報には、反射膜がAgを主成分とし、ロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム及びタングステンから選択される元素の少なくとも1種を含む光磁気媒体が開示されているが、AgとInからなる反射膜については開示も示唆もされていない。

【0006】金型を用いて基板にビットを転写して製造

されるCD-AudioやCD-ROM等のコンパクトディスク（以下CDともいう）の反射膜には構造上それ程高反射率が必要とされないので、Alが通常用いられている。

【0007】しかしながら、たとえば有機系色素を記録膜として有するCD-R等の光ディスクでは、当該色素によって光が吸収されるため、上記コンパクトディスクよりも反射率の高い反射膜が必要とされ、前述のように、CD-Rでは通常Auが反射膜として使用されている。反射率のみを考えるならば、Agの方がAuよりも反射率は高い。しかし、AgはAuよりも耐蝕性に劣り、経時的に反射率が低下するので、Agのみから成る反射膜は、CD-Rの反射膜としては不適であり、結局、CD-Rの反射膜としては依然として高価なAuが使用されているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有し、且つ低コストの光記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にもAgに対して特定量のInを含有させた薄膜が高反射率でしかも耐蝕性に優れるという事実を知見した。本発明は、上記知見に基づきなされたもので、基板上に反射膜が設けられた光記録媒体において、反射膜が、Inを0.1～20原子%、Agを80～99.9原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴とする光記録媒体を提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0010】上述のようなInとAgを含有する比較的シンプルな組成の薄膜が、耐蝕性に優れ、かつ高反射率の光記録媒体用反射膜を与えるという事実は従来知られておらず、まさに驚くべき事実であった。以下、本発明の光記録媒体について詳細に説明する。

【0011】

【発明を実施するための形態】本発明における光記録媒体は、基板上に反射膜が設けられた構造を有し、光によって情報を記録し得るもの、記録された情報を光によって読み取り得るもの、光によって記録を消去しあるいは書き換え得るもの等を包含する。

【0012】光記録媒体の具体例としては、記録層として色素薄膜を有する記録可能な光ディスク（CD-R）、基板上に形成されたビットにより情報が記録され、光により記録された情報を読み取ることが可能なコンパクトディスク（CD）、その他記録の消去および書き換え可能な光磁気ディスク（MDあるいはMO）、相変化型光ディスク（PD、CD-E）等を挙げることができる。

【0013】まず、本発明の光記録媒体の一つの態様である記録可能なコンパクトディスク（CD-R）につい

て、〔図1〕を参照しながら説明する。〔図1〕は、C D-Rの半径方向の模式断面図であり、使用する光に対して透明な基板2上に、記録層としての色素膜4、I n-A gからなる反射膜3及び保護膜5がこの順序で積層している。

【0014】基板2を形成する材料としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル等のプラスチック及びガラス等を挙げることができる。なかでもポリカーボネートが好ましい。基板2の厚さは通常、1.2mmである。そして、レーザの照射ガイドとして作用する螺旋状の案内溝6が設けられているものが通常用いられる。

【0015】色素膜4の色素としては、光、例えばレーザのエネルギーを吸収して光学定数に変化するものであれば、特に制限されない。具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間C Tコンプレックス系色素等が好適に用いられる。これらは単独であるいは併用して用いることができる。また、色素膜4には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0016】有機色素を含有する色素膜4の形成法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明基板2上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。色素膜4の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射膜3の光学物性及び色素膜4の材質等に応じて適宜選択され、通常、120~150nmの範囲である。

【0017】本発明において、反射膜3は、I nを0.1~20原子%、A gを80~99.9原子%含有する組成の薄膜、好ましくはI nを1~18原子%、A gを82~99原子%含有する組成の薄膜からなる。上記反射膜3を構成する薄膜の組成は重要であり、上記範囲の組成において優れた反射率と共に優れた耐蝕性の反射膜が得られる。I n含量が0.1原子%未満の場合あるいはA gが99.9原子%を超える場合、耐蝕性に劣り、経時変化によって、反射率が低下し、C D-R読み取り時のエラー発生が増加する。また、I n含量が20原子%を超える場合あるいはA gが80原子%未満の場合、反射率がはじめから低い。また、上記薄膜の組成は、I nとA gの含有量の合計量が99.5原子%以上であることが好ましい。換言すれば、該薄膜は、I nとA g以外の元素、例えば、金、白金、ロジウム、チタン、パラジウム、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム及びタングステン等を本発明の目的を損なわない範囲で含むことができるが、I n及びA g以外の元素の合

計含有量は0.5原子%以下が好ましい。本発明に係る反射膜を構成する薄膜においては、I nとA gは、合金の形態〔本発明でいう合金とは、岩波理化学辞典(1981年2月24日発行の第3版増補版)の合金の項目で定義されたものを意味する〕、混合物の形態、あるいは、I nからなる薄膜とA gからなる薄膜が積層された形態のいずれでもよい。また、それらが合併された形態でもよいが、蒸着法による薄膜形成が簡便である。

【0018】上記反射膜3は、上記色素膜4上に直接又は他の膜を介して、それ自体公知のスパッタリング法、真空蒸着法により形成することができる。上記反射膜3の膜厚は、50~150nmとするのが好ましい。

【0019】さらに必要に応じて、上記反射膜3の表面に対してトリアジンチオール系化合物等の表面処理剤による表面処理を行ってもよい。

【0020】上記反射膜3上に形成する保護層5としてはアクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いるのが好適であり、通常、反射膜上にスピンコート法により厚み2~20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成することができる。

【0021】次に本発明の光記録媒体の他の一つの態様である、基板に形成された複数のビットの組合せにより情報が記録されており、光により該記録情報を読み取るコンパクトディスク(CD)について、〔図2〕を参照して説明する。〔図2〕は、CDのトラック方向の模式断面図であり、使用する光に対して透明な基板2に反射膜3、及び保護膜5がこの順序で積層されている。

【0022】上記基板2を形成する材料としては、C D-Rについて記載したものをを用いることができ、好ましくはポリカーボネートである。基板2の厚さもC D-Rの場合について記載した厚さである。上記基板には、複数のビット7が存在し、これらのビットにより情報が記録されている。

【0023】反射膜3を形成する薄膜の組成、反射膜の膜厚及び反射膜の形成法等は、C D-Rについて記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。さらに保護膜についてもC D-Rについて記載したことが適用され得る。

【0024】以上説明した本発明の上記光記録媒体は、上記反射膜の反射率がC D-R規格を満たす程に大であるので、読み取り時において高い出力が得られる。このことによって光記録媒体を設計する上で、例えばC D-Rの場合の色素の選択の幅が広がる利点がある。またC Dドライブを設計する場合でも、読み取り時に使用するレーザー光の種類の選択の幅が広がり、さらに、何らかの理由でレーザー光のパワーが多少低下しても、それを継続して使用できる等の設計上の利点が生じる可能性もある。また、上記反射膜は耐蝕性に優れるので、時間の経過に伴う反射率の低下及び読み取りエラーの増加が抑制される。しかも、上記反射膜は安価なので、光

記録媒体のコスト低減への寄与が大である。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により制限されるものではない。

【実施例1】

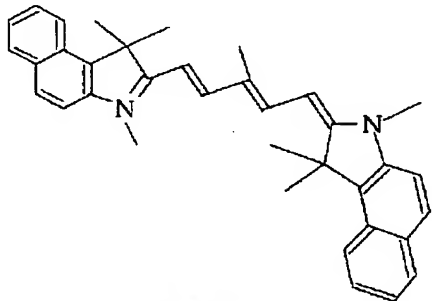
(1) CD-Rの作製

透明基板として、記録可能コンパクトディスク(CD-R)用に、周期的に蛇行したトラッキング溝(案内溝)を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

下記構造式(1)

【0026】

【化1】



構造式(1)

【0027】で示されるシアニン色素をメチルセルソルブ溶媒に、2.2重量%(対溶媒重量%)溶解し濾過し\*

\*た後、上記基板上にスピンコート法により塗布した。塗布後、色素膜中の溶媒を完全に蒸発させるために、80℃のオープン中で10分間乾燥を行い、色素膜を形成した。色素膜の膜厚は、120nmとした。次いで、色素膜上に反射膜として、厚さ100nmのIn-Ag薄膜(In含有量13原子%、Ag含有量87原子%)を、 $2 \times 10^{-5}$  Torrまで排気された真空槽の中で2元蒸着法により形成した。さらに、反射膜上に、紫外線硬化性樹脂SD-1700(大日本インキ化学社製)をスピンコート法により3μmの厚さに塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて保護膜を形成し、CD-Rを作製した。

【0028】(2) CD-Rの性能評価

得られたCD-Rに、光ディスク評価装置DDU-1000(バルステック社製)を用いてEFM信号の記録を行った。次に温度85℃、湿度85%RHの環境下に、記録を行ったCD-Rを500時間放置した。この高温高湿環境下に放置する前後で、反射率及びC1エラー(1秒当たりの平均エラー発生個数)を測定した。その結果を【表1】に示す。

【0029】【実施例2~4及び比較例1~4】反射膜として、【表1】に示される組成のものを用いる他は、実施例1を繰り返した。作製したCD-Rの性能を【表1】に示した。

【0030】

【表1】

|             |   | 反射膜組成<br>(原子%) |      | 反 射 率<br>(%)    |                 | C1エラー<br>(平均発生個数) |                 |
|-------------|---|----------------|------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
|             |   | In             | Ag   | 前 <sup>1)</sup> | 後 <sup>2)</sup> | 前 <sup>1)</sup>   | 後 <sup>2)</sup> |
| 実<br>施<br>例 | 1 | 13             | 87   | 70              | 69              | 3                 | 6               |
|             | 2 | 7              | 93   | 71              | 68              | 2                 | 10              |
|             | 3 | 0.5            | 99.5 | 72              | 69              | 3                 | 7               |
|             | 4 | 17             | 83   | 69              | 68              | 2                 | 12              |
| 比<br>較<br>例 | 1 | 0              | 100  | 73              | 64              | 2                 | 218             |
|             | 2 | 50             | 50   | 62              | 62              | 3                 | 4               |

注) : 1) 高温高湿環境放置前  
2) 高温高湿環境放置後

【0031】【表1】の結果から、下記(1)~(3)の事実が明らかである。

(1) 本発明で特定された組成のIn-Ag薄膜からなる反射膜を有するCD-Rは、(イ)反射率が高く、高温高湿環境下に長時間放置しても、その値を高レベルで保持することができ、(ロ)C1エラーの発生個数は、上記環境下に長時間放置しても、あまり増加しない。

(2) 本発明で特定された範囲を越えてInを50原子%を含有する組成のIn-Ag薄膜からなる反射膜を有

するCD-R(比較例2)は、反射率が低い。

(3) Agの薄膜からなる反射膜を有するCD-R(比較例1)は、反射率が高いが、高温高湿環境下に長時間放置すると、反射率が相当低下し、C1エラーの発生個数は著しく増大する。

以上の事実は、本発明の光記録媒体に使用した特定組成のIn-Ag系薄膜からなる反射膜は反射率が高く、耐蝕性に優れることを意味している。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有する低コストの光記録媒体が提供される。

【0033】

【図面の簡単な説明】

【図1】CD-Rの半径方向の模式断面図である。

【図2】CD-トラック方向の模式断面図である。

【符号の説明】

\* 1 CD-R

2 基板

3 反射膜

4 色素膜

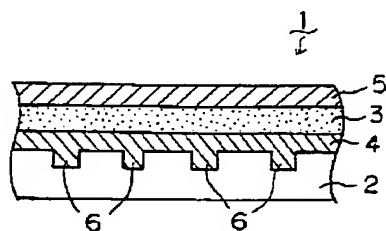
5 保護膜

6 案内溝

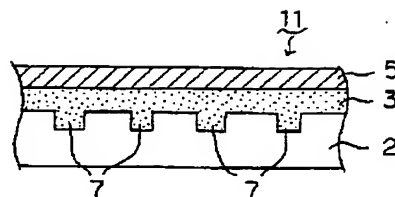
7 ビット

\* 11 CD

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 幸一郎

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

(72)発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内